

BEST AVAILABLE COPY

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

**SZABADALMI
LEÍRÁS
SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY**

(22) Bejelentés napja: 1987.07.02. (21) 2999/87

(40) Közzététel napja: 1989.01.30.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közönyben: 1990.03.28.

(72) Feltalálók:
dr. Horváth János,
dr. Szűcs Károly,
dr. Pataki Balázs,
Budapest, HU

(73) Szabadalmas:
Vasipari Kutató és Fejlesztő Vállalat,
Budapest, HU

(54) Eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvözetporok
előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás során, amikor az alapanyagot védőszínéről megolvassjuk és kokillába önjük, majd lebújuk, végül 3–4 μm szemcsemégnagyságú porrá öröljük, a találmány szerint az alapanyaghoz mikróötvözéket vanadiumot és magneziumot adunk, együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvasztott ötvözetet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben olyan lapos kokillába önjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm. A mikróötvözéket célszerűen összesen legfeljebb 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk és az olvadtot a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegben önjük. Kokilláként lehet öntöttvas tépsit alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20–40 mm. Adott esetben alapanyagnak legalább részben gyártási hulladékot illető előirőzetet is fel lehet használni.

HU 199904 B

A kézirás terjedelme: 4 oldal, ábra nélkül

A találomány tárgya eljárás javított minőségű ritkafeldítm-kobalt alapú ötvözetiporok előállítására, elsősorban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvasszuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük és 3–4 μm szemcsenagyűjtő porról öröbjük.

Ismertes, hogy a ritkafeldítm-kobalt alapú mágnesek összetételét a R_1Co_5 , illetve R_2Co_7 képletek lehet kifejezni, ahol R_1 a ritkafeldítmény vagy ritkafeldítmémet (Sm , Pr , Ce , Nd) jelöli. Az ilyen mágneseket porkokhászati úton állítják elő, ahol a kiinduló ötvözetiporral szemben szigorú követelményeket ítéleznek a keddő mágneses tulajdonságok érdekében. Nevezetesen: fontos a kémiai összetétel betartása, a homogén mikrostruktúra és az alacsony oxigéntartalom, valamint az egyenletes, 3–4 μm közti szemcseszűrőszűrés.

A ritkafeldítm-kobalt mágneseket általában hagyományos porkokhászati technológiával állítják elő. Ez a technológia sajátosból, zsugorításból és temperálásból áll. Az irányított anizotróp mágnesek gyártásánál az ötvözetipor 3980 kA/m-es erőségű mágneses térbeli irányítójuk, majd 2–6·10⁷ Pa/cm² fajlagos nyomással részformára sajtolják. A zsugorítás 1080–1150 °C-on, a temperálás 850–950 °C-on nagy lissziságú védőatmoszférában (argonban vagy hidrogénből) történik. A mágnes végeleges formáját köszörüléssel, szelétekkel adják meg.

A kiinduló ötvözetipor vagy kalciothermikus redukcióval állítják elő fémnövények és kalcium egysütt izitításával vagy fémekből olvazásával és ez követő porfással (Hergot, "Goldschmidt informiert" Nr. 35, /1975/, Vélicescu: Development and Production of rare earth-cobalt permanent magnet alloys, VI. Int. Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets and their Application, Vienna, 1982, 341-355p).

A kalciothermikus redukciótól történő ötvözetipor gyártás előnye a pontos kémiai összetétel és a homogén mikrostruktúra. Hártránya viszont, hogy a gyártás költségei és fókuszai a viszonylag nagy (0,2–0,5%) oxigéntartalom, ami a mágneses tulajdonságokat jelentősen romja. A GB 1 350 318 sz. Szabadalmi leírás (4. oldal, 100. sor) szerint például 0,5% oxigéntartalom az a kritikus határ, amikor belül még a porokból megfelelő mágneses tulajdonságú mágnesek készíthetők. Optimálisan azonban a rendkívül alacsony, legfelleg 0,012% általi oxigén tartalom tekintetében.

A kalciothermikus reakciótól gyártott anyaggal ilyen értékeket nyilvánvalóan nem lehet elérni. Tökéletes mert a ritkafeldítmék már szabóméréséknél is könnyen oxidálódhatnak. Ennek következtében a kalciothermikus ötvözetiporokkal az elnötteitől elérhető 1,07 tesla remanens indukció helyett csupán 0,8–0,98 tesla érhető el, a polarizációs vagy belső koercitív erősek pedig csupán 5–15%-t lehetőbbé tenni az elnöttei maximumhoz képest. Mindez azt jelenti, hogy a mágnes energia szorzata 146–176 kJ/m³, míg az elnötteitől közel 1,5 tesla remanens oxigéntartalommal

mágnes energia szorzata 228 kJ/m³.

A kalciothermikus porrokból előállított Sm-Co mágnesek legfontosabb paraméterei tehát a következők:

$$\begin{aligned} 5 & (BH)_{max} = 146-176 \text{ kJ/m}^3 \\ & B_r = 0,85-0,9 \text{ T} \\ & B^{HC} = 640-720 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Mintahogy ezek az értékek nem teljesen kedvezőek, kézenfekvőnek látszik, hogy hagyományos kohászati ötvözéssel állítják elő a szűk-séges ötvözetiporokat. Meglepő módon azonban ez sem vezetett kielégítő eredményre, mintahogy az így előállított ötvözetek kristályai mérete jelentősen meghaladja a 3–4 μm nagyságot, így a porok szemcséi interkristállin törési felületekkel rendelkeznek. Ily módon tehát ideális, egyenes kristályokból álló, könnyen portható és szegregációktól mentes ötvözetet ezideig nem sikerült előállítani (Vélicescu: Development and Production of ... VI. Int. Workshop on Rare Earth Cobalt PM, 1982, Vienna, 343. p).

További hátrányt kínál azzal, hogy az ilyen interkristállin törési felületekkel rendelkező porok zsugorítását a szokásos (a fentiekben megadott) hőmérséklettartományai 30–60 °C- al magasabb hőmérsékleteken kellő végezni, ami durvakkristályosodáshoz és ezáltal a mágneses tulajdonságok romlásához vezetett.

A ritkafeldítm-kobalt alapú ötvözetiporok hagyományos kohászati úton történő előállítása tehető nem váltotta be a horzáfizsöt reményeket.

A jelen találománnyal ezért olyan eljárás kidolgozása volt a célunk, amely lehetővé teszi az ilyen ötvözetiporok hagyományos kohászati úton és a kalciothermikus redukciótól előállított poroknál jobb minőségű termék előállítását.

A kitüzött feladatot a találomány szerint úgy oldottuk meg, hogy az eljárás során, amikor a alapanyagot védőatmoszférában megolvasszuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük, végül 3–4 μm szemcsenagyűjtő porról öröbjük, a találomány szerint az alapanyaghoz mikroötvözöként vanádiوم és magneziوم adunk, együttesen legfelleg 0,5 tömeg% menységeben és a megolvasztott ötvözetet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegen olyan lapos kokillába öntjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm.

Az eljárás során a mikroötvözöket célszerű összesen legfeljebb 0,005 tömeg% menységeben adagoljuk és az örvadékot a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegen öntjük. Kokilláként lehet öntöttvas teptai alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20–40 mm.

Adott esetben alapanyagként legalább részben gyártási hulladékóból álló előötvözetet is fel lehet használni.

Találományunk alapja elsősorban az a felismerés, hogy mikroötvözök alkalmazásával és kellelén nagy bőlési sebesség biztosításával együtt a apró kristályokból álló, azonosan orientált, bíbállal és egy domén méretű kristályokból álló ötvözetpor állítható elő kohászási módszerekkel is. A nagy bőlési sebességet az anyagnak vékonyságtól való függeléssel követheti.

BEST AVAILABLE COPY

A találmány szerinti eljárás során a fémek ötvözését vákuumiindukciós olvasztókemencében végezzük.

A mágnesötvözet előállításához 50 kg-os vákuumiindukciós kemencére van szükség döngölt dolomit vagy nagy MgO tartalmú téglolyel. A kemence fűtőterekének szigetelésének kell lennie, mivel a röntgenfeldszínmű párolgása miatt a hideg helyeken lecsapódó fényműszörök a tekeresben zárlatot hozhatnak létre.

Betétanyagként alkalmazott fémkiszáma lemezes vagy darabos kobaltot és legfeljebb 200 mm-es méretű röntgenfeldszínmű datocs felületét darabolás előtt drótkefével fémkiszára letisztítjuk. Zárt és olajnyomokat perkolátorravas maratásával távolítsuk el. A röntgenfeldszínmű vágását vízmentesen, védőszemüvegben kell végezni.

Az íly módon előállított kobalt és röntgenfeldszínmű darabokat jól összekerveye helyezzük a hideg téglolyelre. A kemencére vákuumozásra után 99,99%-os argon védőatmoszférában 500–800 mbar nyomásra végezzük a beolvasszást. Öntés előtt a beitető hőmérsékletet 10–20 °C-al emeljük az oxigéntartalom fölött.

Az oxigéntartalom alacsony szinten tartás érdekében az adag beolvasszását viszonylag gyorsan: 10–30 perc alatt végezzük.

A mikroötvözök nemcsak az alacsony (kb. 0,01%) oxigéntartalommal biztosítják, hanem az egyenletes, kismereti, azonosan orientált krisztallitikból álló szöveiskezetet is.

A fenti mikroötvözök segítségével előállított ötvözétporból készülő mágnesek jellemzői mindenek hatására lényegesen felülüljük az eddigi mágnesek jellemzőit.

A találmány további részleteit kiviteli példák segítségével ismertetjük.

1. Példa

Mágocsanyag előállításához fém szamáriumot és kobaltot 37,3% arányban vákuumi-indukciós kemencébe argon védőatmoszférában megolvasztottunk. Mikroötvözökünk 0,0025 tömeg% vanádiumot és 0,0025 tömeg% magnáziumot alkalmaztunk, összesen 0,005 tömeg% megnyugékben.

Az adag beolvasszását 15 perc alatt, az öntést 10–20 °C-al az olvadáspontnál magasabb hőmérsékletből végezzük. Kokilláknot 40 mm falvastagságú öntőtartás tepsít használtunk, amelybe az anyagot 10 mm vastag rétegeken öntöttük. Az öntés oxigéntartalma rendkívül alacsony, 0,006 tömeg% lett.

Az öntéssel először polisz törön, majd dezinTEGRÁTORBAN ÉS JET malomban 3–4 μm-os szemcsenagyúgra öröltük. A porból 4,10 Pa/cm² fajlagos nyomással tömbökre sajtoltuk, amelyeket 1100 °C-on 2 órás hőnöktással szigetítettünk és 890 °C-on 14 órás temperáltuk.

Az így nyert mágnesek jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{max} &= 216 \text{ kJ/m}^3 \\ B_T &= 1 \text{ T} \\ B_{Hc} &= 800 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

2. Példa

Az 1. példában leírt összetételező mágneset mikroötvözök nélküli készítettük el.

A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, a zsugorítást azonban 1120 °C hőmérsékleten kezelt végezzük, mert a por szemcséi nagyobbak voltak, mint egy domain, így interkristallin törései felületek jöttek létre. Az oxigéntartalom 0,3 tömeg% volt.

Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{max} &= 146 \text{ kJ/m}^3 \\ B_T &= 0,85 \text{ T} \\ B_{Hc} &= 640 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Látható, hogy ebben az esetben a mágneses értékek lényegesen kedvezőbbek, mint az 1. példa szerint.

3. Példa

Az 2. példában leírt összetételező ötvözötet 0,2 tömeg% Mg és 0,2 tömeg% V mikroötvözökkel készítettük el. A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, attól eltérően, hogy az alapanyag 10%-át gyártási hulladék-ból állítottuk össze és 25 mm falvastagságú kokilla használtunk. Az öntött réteg vastagsága 20 mm volt. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{max} &= 176 \text{ kJ/m}^3 \\ B_T &= 0,9 \text{ T} \\ B_{Hc} &= 720 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Látható, hogy az eredmények kedvezőbbek a mikroötvözök nélküli, a 2. példában bemutatott adatokról, de nem érik el az 1. példában elérte értékeket.

4. Példa

A (Sm_{0,65}Pr_{0,35})₂ Co összetételező adag előállításához 12 tömeg% Pr, 23,9 tömeg% Sm- és a maradékban kobaltot használtunk. Mikroötvözökünk 0,0025 tömeg% V és 0,0025 tömeg% Mg-t alkalmaztunk. A technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{max} &= 200 \text{ kJ/m}^3 \\ B_T &= 1 \text{ T} \\ B_{Hc} &= 760 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

A bemutatott példából látható, hogy a találmány szerinti eljárásral készített mágnesek jellemzői lényegesen kedvezőbbek a kalciuhermis-kénél és megközelítik az elméletileg elérhető értékeket. Az eljárás ugyanakkor egyszerűbb a bagyonmányos megoldásnál, nem igényel külsőleges berendezéseket és költséges technológiai lépésekkel.

Szabadalmi igényelőírás

1. Eljárás javított minőségű röntgenfeldszínmű-kobalt alapú ötvözépporok előállítására, elszárasban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvasztjuk és kokillákba öntjük, majd lehdíjuk és

3–4 μm szemcsenagyságú porrás örölik, *azzal jellemzve*, hogy az alapnyaghoz mikroötvözékként V-ot és Mg-ot adnak együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% meonyságban és a megolvászott ötvözékekkel legfeljebb 20 mm vastagságú rétegenben legalább 20 mm falvastagságú lapos kokillába öntjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy a mikroötvözéket összesen 0,005 tömeg% meonyságban adagoljuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy az olvadékot a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegenben öntjük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyiké szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy 20–40 mm falvastagságú kokillát alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy kokilláként öntőtvas teptit alkalmazunk.

6. Az 1–5. Igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy az alapanyag megolvászását 10–30 perc alatt végezzük.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemzve*, hogy alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előirányzatot alkalmazunk.

BEST AVAILABLE COPY